

10/530718  
PCT/DE03/05228

# BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND



REC'D 14 NOV 2003  
WIPO PCT

## Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

Aktenzeichen: 102 51 404.6

Anmeldetag: 5. November 2002

Anmelder/Inhaber: Widia GmbH, Essen/DE

Bezeichnung: Verbundwerkstoff

Priorität: 07.10.2002 DE 102 46 635.1

IPC: C 23 C, C 04 B

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 16. Oktober 2003  
Deutsches Patent- und Markenamt

Der Präsident

Im Auftrag

Fleut  
Rausch

**PRIORITY  
DOCUMENT**

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

**Best Available Copy**

## Verbundwerkstoff

Die Erfindung betrifft einen Verbundwerkstoff aus einem Grundkörper mit einer mehrlagigen Beschichtung. Solche Verbundkörper werden beispielsweise als Schneideinsätze für Zerspannungszwecke, nämlich zum Drehen, Fräsen oder Bohren eingesetzt. Die Grundkörper, auf denen die Beschichtung mittels eines physikalischen oder chemischen Aufdampfverfahrens (PVD oder CVD) aufgetragen wird, können aus Hartmetall, einem Cermet, aus Stahl oder einer Keramik bestehen.

Bereits in der DE 27 36 982 A1 wird eine Verschleißschutzschicht für Formteile, insbesondere für Werkzeuge, bestehend aus einem Formkörper, vorzugsweise aus Hartmetall und einer oder mehreren Oberflächenschichten beschrieben, wovon mindestens eine Schutzschicht aus einer keramischen Matrix besteht, in die ein weiteres Material eingelagert ist. Die keramische Matrix und das eingelagerte Material besitzen verschiedene thermische Ausdehnungskoeffizienten, so dass die Schutzschicht von feinen Mikrorissen durchzogen ist. Als Einlagerungsmaterial in eine keramische Matrix aus  $\text{Al}_2\text{O}_3$  wird unstabilisiertes und/oder teilstabilisiertes  $\text{ZrO}_2$  vorgeschlagen. Zur Herstellung einer solchen Schicht nach dem CVD-Verfahren werden  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{CO}_2$  und  $\text{H}_2$  in die Gasphase zur Bildung von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  sowie  $\text{ZrCl}_4$  und Wasserdampf ( $\text{H}_2\text{O}$ ) zur Bildung von  $\text{ZrO}_2$  in einen Reaktionsbehälter bei  $1100^\circ\text{C}$  eingelassen. Durch den Dichteunterschied zwischen der oberhalb einer Umwandlungstemperatur von etwa  $1100^\circ\text{C}$  beständigen tetragonalen und der unterhalb von etwa  $1100^\circ\text{C}$  beständigen monoklinen Modifikation des  $\text{ZrO}_2$  ist bei einer entsprechenden Phasenumwandlung eine erhebliche Volumenänderung des eingelagerten  $\text{ZrO}_2$  gegeben. Hieraus folgt, dass mit zunehmendem Volumenanteil des  $\text{ZrO}_2$  gleichzeitig die Mikrorissdichte in der abgeschiedenen keramischen Schicht erhöht wird.

In der DE 28 25 009 C2 wird ein Hartmetallkörper mit einer dünnen verschleißfesten Oberflächenschicht aus  $\text{Al}_2\text{O}_3$  beschrieben, dass ganz oder zu wenigstens 85% aus der  $\kappa$ -Modifikation besteht, wobei ein gegebenenfalls aus der  $\alpha$ -Modifikation bestehender Rest auf der Oberfläche Bereiche bzw. Flecke mit einer Größe von höchstens

10µm bildet. Die Aluminiumoxidschicht kann zusätzlich Zusätze an Titan, Zirkonium, und/oder Hafnium enthalten. Zur Erstellung dieser keramischen Schicht mittels des CVD-Verfahrens werden der Gasmischung neben H<sub>2</sub>, AlCl<sub>3</sub>, CO<sub>2</sub> und CO noch geringe Mengen von 0,03 bis 0,5% TiCl<sub>4</sub> zugesetzt. Dieser Zusatz dient jedoch ausschließlich oder beinahe ausschließlich zur Bildung der  $\kappa$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Phase.

Ein weiteres CVD-Verfahren zur Abscheidung von Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und/oder ZrO<sub>2</sub> unter Verwendung von einem zusätzlichen Reagenz, wie Schwefelwasserstoff, wird in der EP 0 523 021 B1 beschrieben.

Die DE 195 18 927 A1 beschreibt ein beschichtetes Schneidwerkzeug, bestehend aus einem Sinterkarbid- oder Keramiksubstrat mit einem verschleißfesten Verbundkeramiküberzug, der zwei unterschiedliche Metalloxidphasen, z. B. aus Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und ZrO<sub>2</sub>, sowie außerdem ein Dotierungsmittel aufweist, dass aus der Gruppe Schwefel, Selen, Tellur, Phosphor, Arsen, Antimon, Wismut oder Verbindungen der genannten Elementen ausgewählt ist. Zur Herstellung dieser zweiphasigen Schicht nach einem CVD-Verfahren werden beispielsweise AlCl<sub>3</sub> und ZrCl<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub> mit H<sub>2</sub> als Trägergas neben einem H<sub>2</sub>S-Gas bei einer Temperatur von etwa 700 bis 1250°C und einem Druck von 133 Pa bis zum Umgebungsdruck über den Substratkörper geleitet, wobei sich die zweiphasige Schicht mit dem Dotierungsmittel abscheidet.

Die EP 0 786 536 A1 beschreibt einen beschichteten Hartmetallkörper mit einer 3 bis 20µm dicken Aluminiumoxidschicht, die mittels CVD und/oder PVD abgeschieden worden ist und die 0,005 bis 0,5 Gewichtsprozent Chlor enthalten soll. Fakultativ können in dieser Schicht 0,5 bis 10 Gewichtsprozent Zr und/oder Hf sowie 1,5 bis 15 Gewichtsprozent Ti enthalten sein.

Die EP 0 162 656 A2 beschreibt eine Viellagenbeschichtung auf einem Hartmetall-Substratkörper mit einer inneren Schicht, die aus wenigstens einem Karbid, Nitrid, Carbonitrid, Carbooxinitrid, Oxinitrid, Bornitrid oder Borcarbonitrid des Titans und einer äußeren Viellagenschicht mit einer Gesamtdicke von 5 bis 20µm besteht und

mit einer äußeren Schicht aus einer Mehrzahl von  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Schichten mit einer jeweili- gen Dicke von 0,01 bis 2 $\mu\text{m}$ , von denen jede aus einem  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Film besteht, in dem Titanoxid gelöst oder zumindest 30 Volumenprozent des Titanoxids koexistent sind. Die Lagen sind durch Zwischenschichten einer jeweiligen Dicke von 0,01 bis 2 $\mu\text{m}$  getrennt, die jeweils aus  $\text{TiC}$ ,  $\text{TiN}$ ,  $\text{TiCN}$ ,  $\text{TiCNO}$ ,  $\text{TiNO}$ , Titan-Oxiden,  $\text{Ti}(\text{B}, \text{N})$ ,  $\text{Ti}(\text{B}, \text{N}, \text{C})$ ,  $\text{SiC}$ ,  $\text{AlN}$  und  $\text{AlON}$  bestehen.

In der WO 00/17 416 wird ein Verbundwerkstoff aus einem beschichteten Hartmetall- oder Cermetgrundkörper beschrieben, auf dem die einzige oder bei einer mehrlagigen Beschichtung mindestens eine 0,5 $\mu\text{m}$  bis 25 $\mu\text{m}$  dicke Schicht, vorzugsweise die äußerste, eine  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - und eine aus  $\text{ZrO}_2$  und/oder  $\text{HfO}_2$  bestehende Phase sowie eine dritte feindispersive Phase enthält, die aus einem Oxid, Oxidcarbid, Oxinitrid oder Oxicarbonitrid des Titans besteht. Der Anteil der dritten Phase an der Gesamtmenge dieser Schicht beträgt 0,2 bis 5 mol-Prozent. Zur Herstellung einer solchen dreiphasigen Schicht wird ein CVD-Verfahren mit Abscheidetemperaturen zwischen 900°C und 1000°C gewählt, bei dem die für die Abscheidung notwendigen Gase Chloride des Al, Zr, Hf, ferner  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{CH}_4$  und  $\text{N}_2$  oder Innertgase unter Drücken von 10 bis 100.000 Pa enthält. Das beispielsweise als dritte Phase eingelagerte  $\text{TiO}_x$  hat einen positiven Effekt auf die Wachstumsgeschwindigkeit und auf die Partikelgröße der Aluminium- und Zirkonium- oder Hafniumoxide. Vorzugsweise wird eine Beschichtungstemperatur von 960°C gewählt, bei der das  $\text{ZrO}_2$  in der monoklinen Form vorliegt. Aus der genannten Druckschrift sind auch Hartmetall-Substratkörper bekannt, die eine Schichtfolge  $\text{TiN}-\text{Ti}(\text{C}, \text{N})$  und die genannte dreiphasige Schicht aufweisen.

Es ist Aufgabe der vorliegenden Erfindung, einen Verbundkörper anzugeben, der beim Zerspanungseinsatz höhere Schneidleistungen sowie längere Standzeiten liefert. Hohe Schneidleistungen sind insbesondere durch die gewünscht hohen Schnittgeschwindigkeiten als auch die Dicke des abgetragenen Spanes bestimmt. Wo es möglich ist, sollen solche Schneideinsätze im sogenannten trockenen Schnitt verwendet werden.

Diese Aufgabe wird durch ein Verbundwerkstoff nach Anspruch 1 gelöst. Weiterentwicklungen der Erfindung sind in den Unteransprüchen beschrieben.

Der Grundgedanke der vorliegenden Erfindung besteht darin, auf einem Grundkörper mindestens eine mehrphasige Schicht aus den Oxiden des Aluminiums, des Zirkoniums und/oder des Hafniums und des Titans (als dreiphasige Schicht) und eine einphasige Schicht aus  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$  oder  $\text{HfO}_2$  zu verwenden. In der Beschichtung liegt somit mindestens eine mehrphasige Oxid-Schicht sowie mindestens eine einphasige Oxid-Schicht vor. Die mehrphasige Schicht kann neben den genannten drei Oxid-Bestandteilen zusätzlich noch  $\text{MgO}$  und die einphasige Schicht zusätzlich Titanoxid-Anteile < 1 % enthalten. Nach einer weiteren Ausgestaltung der Erfindung liegen jedoch mindestens zwei, vorzugsweise mindestens drei Lagen vor, von denen jede aus der genannten mehrphasigen Schicht aus Oxides des Al, Zr, Ti und/oder Al, Hf, Ti und/oder Al, Zr, Ti, Mg und/oder Al, Hf, Ti, Mg und aus einer einphasigen Oxid-Ti und/oder Al, Zr, Ti, Mg und/oder Al, Hf, Ti, Mg und aus einer einphasigen Oxid-Schicht aus Hf, Zr oder Al besteht. Vorzugsweise liegen mindestens drei dreiphasige oder vierphasige Oxid-Schichten vor, zwischen denen jeweils eine einphasige Oxid-Schicht angeordnet ist und wobei die einphasige Oxid-Schicht auch die äußere Deckschicht bildet. Diese Schichten weisen ein feinkörniges Gefüge und eine gleichmäßige Phasenverteilung auf und besitzen eine hohe Wärmeisolation.

Der Grundkörper kann auch einem Hartmetall, einem Cermet aus Stahl oder einem keramischen Werkstoff bestehen.

Zwischen dem Substrat-Körper und einer ersten Oxid-Schicht, die vorzugsweise eine mehrphasige Oxid-Schicht ist, ist mindestens eine Schicht aus einem Carbonitrid des Titans, Hafniums oder Zirkoniums angeordnet. Diese Deckschicht besitzt eine Dicke zwischen 1 bis  $15\mu\text{m}$ , insbesondere von 3 bis  $8\mu\text{m}$ .

Nach einer weiteren Ausgestaltung der Erfindung ist es jedoch ebenso möglich, zwischen der mehrphasigen Oxid-Schicht und der einphasigen Oxid-Schicht, vorzugsweise, nämlich bei einer mehrlagigen Schichtfolge einer mehrphasigen Oxid-Schicht

und einer einphasigen Oxid-Schicht, zwischen jeder der genannten Schichten eine oder mehrere Zwischenschichten aus Titan-, Hafnium- oder Zirkoncarbonitrid anzutragen. Diese Zwischenschichten haben vorzugsweise eine Dicke zwischen 0,2 bis 3 $\mu\text{m}$ , insbesondere von 2 $\mu\text{m}$ .

Die Gesamtdicke aller mehrphasigen Oxid-Schichten und aller einphasigen Oxid-Schichten liegt bevorzugt zwischen 6 und 20 $\mu\text{m}$ , insbesondere bei 10 $\mu\text{m}$ . Die Dicke einer einzelnen mehrphasigen Oxid-Schicht beträgt 2 bis 6 $\mu\text{m}$ , vorzugsweise 4 $\mu\text{m}$  und/oder die Dicke einer einzelnen einphasigen Oxid-Schicht 1 bis 5 $\mu\text{m}$ , vorzugsweise 3 $\mu\text{m}$ .

Die mehrlagige Beschichtung wird nach einem CVD-Verfahren hergestellt, wie es prinzipiell aus der WO 00/17 416 bzw. als sogenanntes Mitteltemperatur-CVD-Verfahren bekannt ist.

Nach einer weiteren Ausführungsform der Erfindung kann zur Beseitigung bestehender Zugspannungen oder zur Erhöhung von Druckspannungen der Verbundkörper einer abschließenden Strahlmittelbehandlung ausgesetzt worden sein, wobei vorzugsweise das Strahlmittel aus einem Hartmetallgranulat besteht, das zumindest im wesentlichen eine runde Korngestalt und einen maximalen Durchmesser von 150 $\mu\text{m}$ , weiterhin vorzugsweise von maximal 100 $\mu\text{m}$  aufweist.

Weitere Vorteile der Erfindung werden anhand eines Ausführungsbeispiels beschrieben. Es zeigen

Fig. 1-3 jeweils Diagramme, die Auskunft über die verbesserte Standzeit des erfindungsgemäßen Verbundwerkstoffes im Zerspanungseinsatz im Vergleich zum Stand der Technik liefern.

Untersuchungsobjekt war in allen drei Fällen ein Schneideinsatz des Typs CNMG120412-5. In allen drei Fällen bestand der Substratkörper aus einem Hartme-

tallwerkstoff (THM), der jedoch unterschiedlich beschichtet war. In einer ersten Versuchsreihe ist ein Werkstück aus Grauguss mit einer Schneidgeschwindigkeit von 450 m/min mit einer Schnitttiefe von 2,5 mm und einem Vorschub von 0,315 mm/Umdrehung bearbeitet worden. Der erste Schneidkörper bestand aus einem Hartmetallgrundkörper, der mit einer zweilagigen Schicht aus TiCN und Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (als Außenschicht) beschichtet war. Die erreichte Standzeit lag unter 2 Min. Eine deutlich verbesserte Standzeit ergab sich bei einer zweilagigen Schicht, bei der auf einer TiCN-Deckschicht eine dreiphasige Oxid-Schicht gemäß WO 00/17 416 aufgetragen war, bestehend aus Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub>/TiO<sub>x</sub>.

Eine nochmalige deutliche Standzeitverbesserung konnte jedoch mit einem Schneideinsatz erreicht werden, der eine substratkörpernahe TiCN-Schicht sowie eine sechslagige Außenschicht besaß, die aus jeweils drei Einzellagen aus einer dreiphasigen Oxid-Schicht und einer einphasigen ZrO<sub>2</sub>-Schicht bestanden.

In einem zweiten Versuch ist ein Graugusswerkstück mit extrem rauher Oberfläche durch Drehen behandelt worden, wobei im Vergleich zu dem voran geschilderten Versuch lediglich die Schneidgeschwindigkeit auf 200 m/min gesenkt worden ist. Aufgrund dieser Schnittgeschwindigkeiten ergaben sich Standzeiten von 6 Min für Schneideinsätze mit einer TiCN-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Beschichtung, von ca. 7. Min für Schneideinsätze mit einer TiCN-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub>/TiO<sub>x</sub>-Beschichtung und eine Standzeit von 9 Min für einen Schneideinsatz mit der erfindungsgemäßen Beschichtung, bei der im Unterschied zur vorbeschriebenen Version jedoch ein dreifacher Wechsel aus einer dreiphasigen Oxid-Schicht aus Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/HfO<sub>2</sub>/TiO<sub>x</sub> und der einphasigen Oxid-Schicht aus HfO<sub>2</sub> vorhanden war.

Die vorstehend behandelten Schneidversuche sind im sogenannten trockenen Schnitt durchgeführt worden.

Wie Fig. 3 zeigt, lassen sich jedoch bei Verwendung eines Kühlsmierstoffes ebenfalls erhöhte Standzeiten erzielen. Bei dem Drehen von Grauguss mit einer

Schnittgeschwindigkeit von 450 m/min, einer Schneidtiefe von 2,5mm, einem Vorschub von 0,315mm/Umdrehung betrug die Lebensdauer eines Schneideinsatzes mit einer TiCN-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Beschichtung ca. 4,5 Min., die Lebensdauer eines Schneideinsatzes mit einer Beschichtung gemäß WO 00/17 416 ca. 6,5 Min., wohingegen die erfindungsgemäßen Beschichtungen Standzeiten von 10 bzw. 12,5 Min. erzielen ließen. Insbesondere bei Verwendung von HfO<sub>2</sub> als einphasige Oxid-Schicht konnte gegenüber der bereits verbesserten Standzeit bei Verwendung von ZrO<sub>2</sub> als einphasige Oxid-Schicht eine nochmalige deutliche Steigerung erzielt werden. Alle Beschichtungen sind im sogenannten CVD-MT (Mitteltemperatur)-Verfahren unter den selben Verfahrensbedingungen aufgetragen worden.

### Patentansprüche

1. Verbundwerkstoff aus einem Grundkörper mit einer mehrlagigen Beschichtung, die mindestens eine mehrphasige Schicht aus Oxiden des Aluminiums, des Zirkoniums und/oder des Hafniums, und des Titans und eine einphasige Schicht aus  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$  oder  $\text{HfO}_2$  enthält.
2. Verbundwerkstoff nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die mehrphasige Schicht zusätzlich  $\text{MgO}$ -Anteile und/oder die einphasige Schicht zusätzlich Titanoxid-Anteile < 1 % aufweist.
3. Verbundwerkstoff nach Anspruch 1 oder 2, gekennzeichnet durch mindestens zwei, vorzugsweise mindestens drei Lagen, von denen jede aus einer mehrphasigen Schicht aus Oxiden des Al, Zr, Ti und/oder Al, Hf, Ti und/oder Al, Zr, Ti, Mg und/oder Al, Hf, Ti, Mg und aus einer einphasigen Oxid-Schicht aus Hf, Zr oder Al besteht.
4. Verbundwerkstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass der Grundkörper aus einem Hartmetall, einem Cermet, aus Stahl oder einer Keramik besteht.
5. Verbundwerkstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass zwischen dem Substratkörper und einer ersten Oxid-Schicht, die vorzugsweise eine mehrphasige Oxid-Schicht ist, mindestens eine Schicht aus  $\text{TiCN}$ ,  $\text{HfCN}$  oder  $\text{ZrCN}$  angeordnet ist, die weiterhin vorzugsweise eine Dicke von 1 bis  $15\mu\text{m}$ , insbesondere von 3 bis  $8\mu\text{m}$  aufweist.
6. Verbundwerkstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass zwischen der mehrphasigen Oxid-Schicht und der einphasigen Oxid-Schicht, vorzugsweise jeweils zwischen den genannten Schichten, eine oder

mehrere Zwischenschichten aus TiCN, HfCN oder ZrCN angeordnet ist/sind, von denen jede vorzugsweise zwischen 0,2 $\mu\text{m}$  bis 3 $\mu\text{m}$ , insbesondere 2 $\mu\text{m}$  dick ist.

7. Verbundwerkstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Gesamtdicke aller mehrphasigen Oxid-Schichten und aller einphasigen Oxid-Schichten 6 $\mu\text{m}$  bis 20 $\mu\text{m}$ , vorzugsweise 10 $\mu\text{m}$  beträgt, wobei weiterhin vorzugsweise die Dicke einer einzelnen mehrphasigen Oxid-Schicht 2 bis 6 $\mu\text{m}$ , vorzugsweise 4 $\mu\text{m}$  und/oder die Dicke einer einzelnen einphasigen Oxid-Schicht 1 bis 5 $\mu\text{m}$ , vorzugsweise 3 $\mu\text{m}$  beträgt.
8. Verbundwerkstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die mehrlagige Beschichtung mittels CVD hergestellt worden ist.
9. Verbundwerkstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass der Verbundwerkstoff einer abschließenden Trockenstrahlbehandlung unter Verwendung eines körnigen Strahlmittels unterzogen worden ist, das aus einem Hartmetallgranulat besteht und zumindest im wesentlichen eine runde Korngestalt mit einem maximalen Durchmesser von 150 $\mu\text{m}$ , vorzugsweise von maximal 100 $\mu\text{m}$  aufweist.

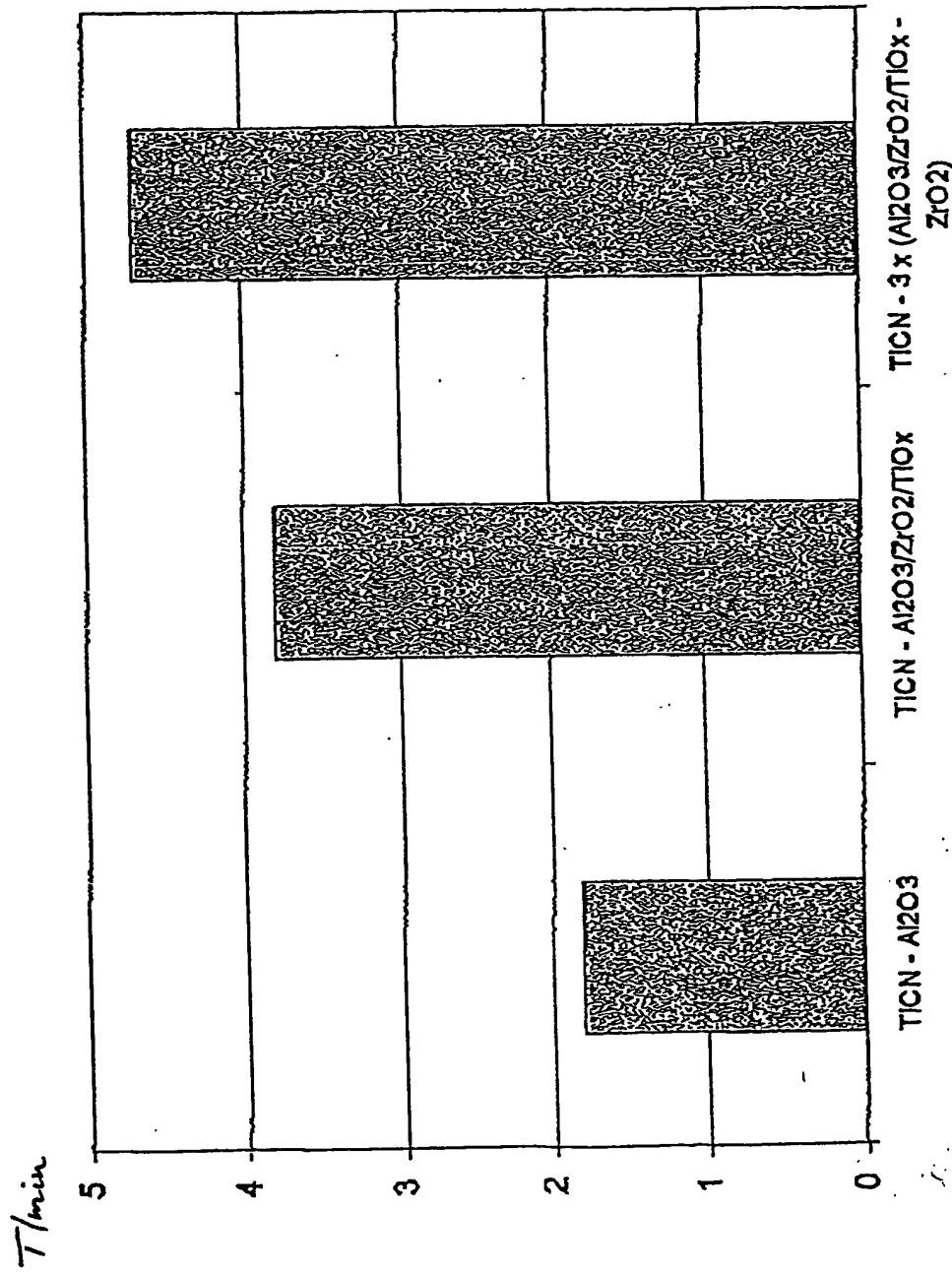


FIG. 1

Best Available Copy

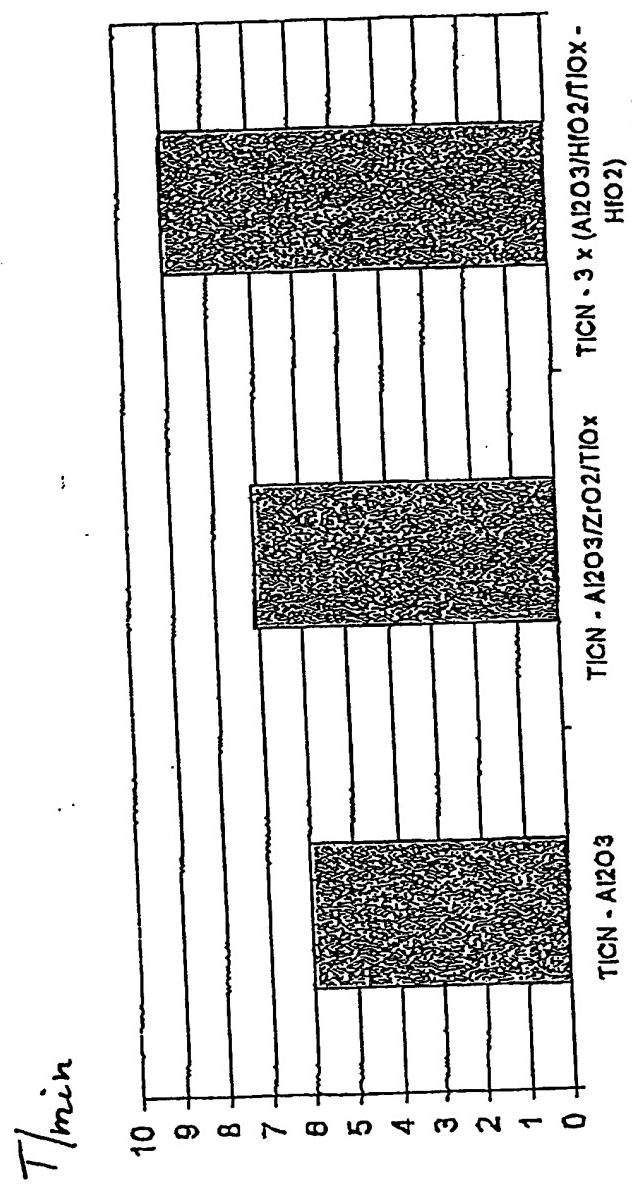


FIG. 2

Best Available Copy

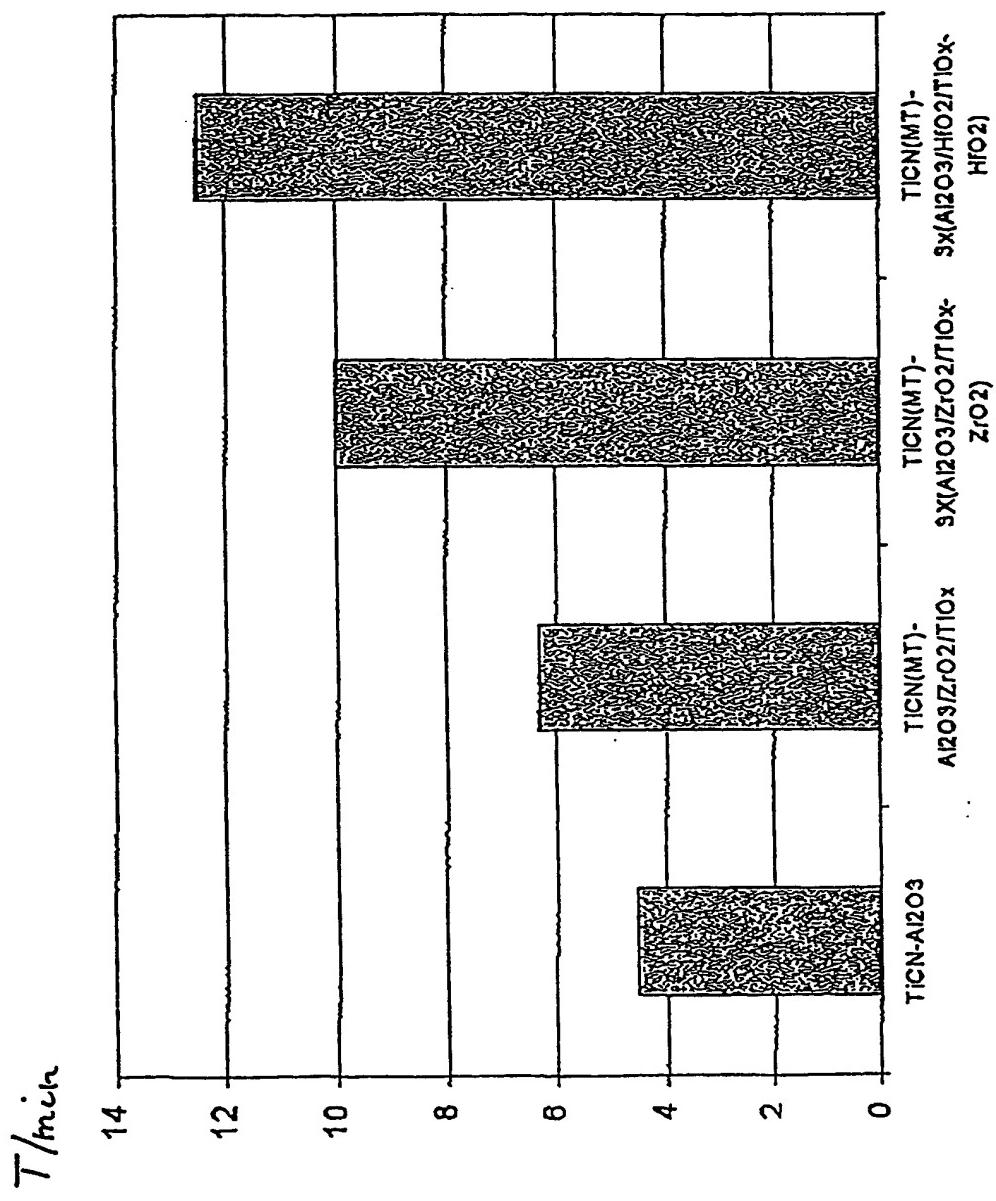


FIG. 3